

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND INJECTION-MOLDED PRODUCTS USING THE SAME

Publication number: JP10130495 (A)

Publication date: 1998-05-19

Inventor(s): WATANABE HARUMI; KAI SHINICHI

Applicant(s): ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: B29C45/00; C08K13/04; C08L77/06; B29K77/00; B29L31/30; B29C45/00; C08K13/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/06; B29C45/00; C08K13/04; C08L53/00; C08L77/06; C08L77/02; C08K3/34; C08K7/14; C08K13/04; B29K77/00; B29L31/30

- European:

Application number: JP19960286431 19961029

Priority number(s): JP19960286431 19961029

Abstract of JP 10130495 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which not only can be used for producing an injection molded article which is excellent in surface appearance, dimensional stability and impact resistance, but also has excellent molding processability, by compounding two specific types of polyamides, glass fibers and a calcined kaolin with a specific modified block copolymer. **SOLUTION:** This composition comprises (A) 32 to 80wt.% of a polyamide containing hexamethylene adipamide units in an amount of 80wt.% or more, (B) 1.5 to 10wt.% of a polycapronamide, (C) 0.5% or more and less than 3.0wt.% of a modified block copolymer which comprises blocks derived from an aromatic vinyl compound and an olefin compound, and has a molecular unit containing a carboxylic acid group or a group derived therefrom bonded to the block, (D) 6 to 18wt.% of a glass fiber having a fiber diameter of 6 to 10 μ m, and (E) 12 to 37% of a calcined kaolin. It is required that the ratio, (η & gamma)b/ (η & gamma)a, which is a ratio between the sulfuric acid solution viscosity of component A, (η & gamma)a, measured at 25 deg.C and that of component B, (η & gamma)b, measured at 25 deg.C be in the range from 1.0 to 2.0.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130495

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 77/06

C 0 8 L 77/06

B 2 9 C 45/00

B 2 9 C 45/00

C 0 8 K 13/04

C 0 8 K 13/04

// (C 0 8 L 77/06
77:02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-286431

(22) 出願日

平成8年(1996)10月29日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 渡辺 春美

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 甲斐 伸一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物及びその射出成形体

(57) 【要約】

【課題】 成形品の表面外観、寸法安定性、耐衝撃性、及び成形加工性に優れた自動車部品用材料に適した組成物及びそれを用いた射出成形体を提供する。

【解決手段】 その構成成分として (A) ヘキサメチレンアジバミド単位を80重量%以上含有するポリアミド、(B) ポリカブラミド、(C) ビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体に、カルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体、

(D) ガラス繊維、及び (E) 焼成カオリンからなるポリアミド樹脂組成物及びその射出成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を含有するポリアミド樹脂組成物であって、(A)成分が32～80重量%、(B)成分が1.5～10重量%、(C)成分が0.5重量%以上3.0重量%未満、(D)成分が6～18重量%及び(E)成分が12～37重量%の範囲であり、(A)成分の25℃における硫酸溶液粘度(η_r)aと(B)成分の25℃における硫酸溶液粘度(η_r)bとの比(η_r)b/ (η_r) aが1.0～2.0の範囲にあることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(A) その構成成分としてヘキサメチレンアジバミド単位を80重量%以上含有するポリアミド

(B) ポリカブラミド

(C) ビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体に、カルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体

(D) 繊維径が6～10 μ mのガラス繊維

(E) 焼成カオリン

【請求項2】 請求項1記載のポリアミド樹脂組成物からなることを特徴とする射出成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド樹脂組成物及びそれから得られる射出成形体に関するものであって、更に詳しくは、成形品の表面外観、寸法安定性、耐衝撃性、及び成形加工性に優れた自動車部品用材料に適した組成物及びそれを用いた射出成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂はその優れた機械的特性、及び耐薬品性等の化学的性質から、主に自動車分野や電気・電子分野に用いられるが、更にガラス繊維を始めとする無機充填剤による補強効果にも優れていることから自動車機構部品や電気・電子構造部品にも用いられている。本発明者らは既に、特定のポリアミド組成物を用いることにより、成形品の表面外観、寸法安定性、及び耐衝撃性に優れたエンジンカバー材料が得られることを見出した(特願平7-92391号明細書)。

【0003】 しかしながら、自動車用内燃機関の樹脂製カバー等に用いた場合には、高温雰囲気において、成形品であるカバーが熱変形を起こして油漏れを生じたり、また、成形後長時間放置後、又は低温環境下にて取り付けボルトによる固定作業を実施する際に、微細な割れを起こし不良品率が增大する等の問題点が指摘されていた。そのため、長期間放置したのちの寸法変化の少ない、低温時の耐ひずみ性について更なる改良が望まれていた。

【0004】 また、耐衝撃性を改良する目的でポリアミド、無機充填剤、及び特定の変性オレフィン系共重合体

を含む組成物が種々提案されている(特公平8-11782号公報等)。しかしながら、耐衝撃性は改善されるものの、剛性が低下し、引張り伸びや曲げひずみの異方性が解消されず、自動組立、特に低温下での自動組立に供されるような自動車部品用途への利用には十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、このような従来の問題点を解決した、特に低温下での自動組立工程にも利用できる成形品物性の異方性の少ない自動車部品等に適した材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題に対して鋭意検討した結果、2種類の特定のポリアミド、ガラス繊維及び無機充填剤からなる系に特定構造を有する変性された水添芳香族ビニル化合物/共役ジエンブロック共重合体を少量添加することにより得られる組成物を用いることにより上記課題を解決できることを見出した。

【0007】 すなわち、本発明は、下記の(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を含有するポリアミド樹脂組成物であって、(A)成分が32～80重量%、(B)成分が1.5～10重量%、(C)成分が0.5重量%以上3.0重量%未満、(D)成分が6～18重量%及び(E)成分が12～37重量%の範囲であり、(A)成分の25℃における硫酸溶液粘度(η_r)aと(B)成分の25℃における硫酸溶液粘度(η_r)bとの比(η_r)b/ (η_r) aが1.0～2.0の範囲にあることを特徴とするポリアミド樹脂組成物及びその射出成形体である。

(A) その構成成分としてヘキサメチレンアジバミド単位を80重量%以上含有するポリアミド

(B) ポリカブラミド

(C) ビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体に、カルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体

(D) 繊維径が6～10 μ mのガラス繊維

(E) 焼成カオリン

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明の樹脂組成物の(A)成分を構成するポリアミドは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とを重合してなるホモポリマー又はヘキサメチレンアジバミド単位を80重量%以上含有してなるコポリマーである。ヘキサメチレンアジバミド単位以外の構成単位としては ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム又はヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸、ヘキサメチレンジアミンとドデカン酸との塩から形成されるものなどを例示することができる。また、この(A)成分を構成するポリアミドの

25℃における硫酸溶液粘度（以下、 η_r と称する）の範囲としては2.0～3.0の範囲であり、好ましくは2.2～2.9である。この η_r が2.0未満の場合には成形体の機械的性質、特に耐衝撃特性が低下する。 η_r が3.0を超える場合には組成物の流動性が低下し、成形体表面の外観が不良となる。

【0009】本発明の樹脂組成物の（B）成分を構成するポリカブラミドは、 ϵ -カプロラクタムを重合してなるホモポリマー及び ϵ -カプロラクタム単位を90重量%以上含有するコポリマーである。特に ϵ -カプロラクタムを重合してなるホモポリマーが好ましい。 ϵ -カプロラクタム単位以外の構成単位としては、 ω -ラウロラクタム又はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩から形成されるものを例示することができる。この（B）成分を構成するポリカブラミドの25℃における硫酸溶液粘度（ η_r ）は3.0～4.0の範囲であり、好ましくは3.1～3.8の範囲である。 η_r が3.0未満の場合には成形体の機械的性質、特に耐衝撃性の改善効果が十分でなく、また η_r が4.0を超える場合には組成物の流動性が低下し、成形体の表面外観が不良となり、好ましくない。

【0010】また、本発明においてポリアミド（A）の25℃における硫酸溶液粘度（ η_r ）aとポリカブラミド（B）の25℃における硫酸溶液粘度（ η_r ）bとの比（ η_r ）b/（ η_r ）aが1.0～2.0の範囲にあることが必要であり、好ましくは1.1～1.6の範囲である。その比が1.0未満の場合には、耐衝撃性の改良、成形品表面外観の改良が不十分であり、またその比が2.0を超える場合には成形品のそりが増大し、好ましくない。

【0011】次に、本発明において用いる（C）成分、すなわちビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体に、カルボン酸基、又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体について説明する。本発明におけるビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物重合体ブロックと共役ジエン系化合物ブロックとから成るブロック共重合体の共役ジエン部分の不飽和度が20%を超えないように選択的に水素化することにより得られる。その製造方法は、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物と、例えばブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン化合物とをベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素溶媒中でブチルリチウム等の有機リチウム化合物を触媒としてリビングアニオン重合することにより得られ、得られたブロック共重合体を、例えば特公平2-9041号公報、特公平2-9042号公報、特公平2-9043号公報に記載の方法で水添する方法である。

【0012】本発明でいうブロックYの不飽和度とは、ブロックYに含まれる炭素-炭素二重結合の割合を意味する。これは、核磁気共鳴スペクトル、赤外線吸収スペクトル等の機器分析、ヨード滴定法等の化学分析により測定される。これらブロック共重合体の末端ブロックは同じであっても異なってもよい。また、その分子量としては、数平均分子量が20,000～500,000の範囲であり、分子量分布としては1.05～1.0の範囲が好ましい。

【0013】また、本発明に用いる共重合体は、本発明において（C）成分中の芳香族ビニル化合物の共重合量としては、20～70重量%、好ましくは25～60重量%、更に好ましくは、30～50重量%の範囲である。この芳香族ビニル化合物の共重合量が20重量%未満となると、本発明の効果である少量配合により低温耐衝撃性改良及び寸法の異方性改良が達成できず、70重量%を超える場合にはポリアミドとの相溶性が十分でないため同様に改良効果が得られない。

【0014】本発明で用いられる変性ブロック共重合体（C）は、前記水素化ブロック共重合体に不飽和カルボン酸又はその誘導体を付加させることにより得ることができる。ここで用いる不飽和カルボン酸又はその誘導体の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルの金属塩、フマル酸、フマル酸モノメチルエステル、コハク酸、無水コハク酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸、クロトン酸、フタル酸、無水フタル酸、メタクリル酸の金属塩、アクリル酸の金属塩、マレイミド、フタルイミド、グリシジルメタクリレート、クリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジリイタコネートなどを例示することができ、特に好ましくは無水マレイン酸である。不飽和カルボン酸又はその誘導体の上記共重合体への付加量は、0.01～20mol%の範囲が好ましく、特に0.5～10mol%の範囲が好ましい。付加量が0.01mol%以下であると、ポリアミドに対する混和性が見られず、成形品に相剥離が見られるなどの好ましくない結果を与える。また付加量が20mol%以上であると、ポリアミドの着色、ゲル化などが起こり好ましくない。

【0015】本発明に用いる（D）成分のガラス繊維としては、通常熱可塑性樹脂に使用されているものを使うことができ、長さ特に制限はないが、好ましくは長さが1mm～6mmのチョップドストランドであり、その繊維径が6～10 μ mの範囲である。その繊維径がこの範囲を外れる場合には、本発明のような成形品表面外観に優れ、引張強さや弾性率の低下がほとんどなく、耐衝撃性や引張伸びや曲げたわみの異方性を改善できるという特異的な効果が得られない。

【0016】また、ガラス繊維はその表面に通常公知の

シラン系カップリング剤を付着させたものを用いることが更に好ましい。シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが利用できる。

【0017】また、本発明に用いる（E）成分の焼成カオリンは、カオリナイトを焼成して得られるX線的に非晶質なメタカオリンであり、その粒径が0.1～3.0 μmの範囲のものが利用でき、特にその表面に通常公知のシラン系カップリング剤を付着させたものを用いることが好ましい。シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが利用できる。

【0018】本発明における（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）各成分の構成比率としては、（A）成分が32～80重量%、（B）成分が1.5～10重量%、（C）成分が0.5重量%以上3.0重量%未満、（D）成分が6～18重量%及び（E）成分が12～37重量%の範囲が必要であり、好ましくは（A）成分が40～70重量%、（B）成分が2～8重量%、（C）成分が0.8～2.0重量%、（D）成分が10～15重量%及び（E）成分が15～30重量%の範囲である。

【0019】（A）成分が32重量%未満の場合、または80重量%を超える場合には、高温時の剛性や耐熱性が低下し好ましくない。（B）成分が10重量%を超え、及び／又は（C）成分が3.0重量%以上の場合には、高温時の剛性、耐熱性が不十分となり好ましくない。また、（B）成分が1.5重量%未満、及び／又は（C）成分が0.5重量%未満の場合には、耐衝撃性、成形品物性の異方性等の改善が十分でなく好ましくない。また、（D）成分の構成比率が6重量%未満では剛性、耐熱性が十分でなく、更に18重量%を超える場合には、剛性、耐熱性は向上するものの、成形品の成形表面外観、成形収縮率の異方性及びそりが増大し好ましくない。さらに、（E）成分の構成比率が12重量%未満では、成形品の成形収縮率の異方性やそりの改善が十分でなく、一方37重量%を超える場合には成形品の成形表面外観及び耐衝撃性が低下し好ましくない。

【0020】（D）成分の（E）成分に対する重量比率としては、0.35～0.65の範囲が好ましく、特に0.40～0.60の範囲が好ましい。この比率が0.35未満では剛性、耐熱性が不十分であり、また0.65を超える場合には寸法の異方性やそりが改善されず好ましくない。本発明のポリアミド樹脂組成物の製造に

は、通常用いられる混合機、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダー等が用いられ、混練機としては、一般に単軸又は2軸の押出機が用いられる。このような押出機により、通常樹脂組成物からペレットが製造され、このペレットを圧縮成形、射出成形、押出成形等により任意の形状に成形して所望の樹脂製品とすることができる。射出成形条件としては特に限定はないが、成形温度が250℃～310℃の範囲、金型温度が40℃～120℃の範囲で成形する方法が採られる。

【0021】具体的には、上記（A）～（E）成分、及び必要に応じて用いられる各種の添加剤を混合し、上記混練機により混練される。その際、配合、混練方法や順序には特に制限はないものの、熔融混練する場合は以下の①～④の方法を、全部を熔融混練しない、いわゆるペレットブレンドの場合は⑤～⑧の方法をとるのが好ましい。

【0022】① まず（A）と（B）と（C）とを熔融混練した後、（D）及び（E）を混練する方法

② 予め（B）と（C）とを混練したものと（A）とを混練し、更に（D）及び（E）を混練する方法

③ （A）の一部と（C）とを混練後、更に（D）とを混練したものと、（A）の残り（B）と（E）とを混練したものを、更に混練する方法

④ （A）、（B）、（C）、（D）、及び（E）を一括して混練する方法

⑤ （A）の一部と（D）とを混練したものと、（A）の残り（B）、（C）及び（E）とを混練したものを、ペレットブレンドして加工に供する方法

⑥ （A）の一部と（C）、（D）とを混練したものと、（A）の残り（B）及び（E）とを混練したものを、ペレットブレンドして加工に供する方法

⑦ （A）、（D）、及び（E）とを熔融混練したものと、（B）と（C）とを熔融混練したものとを、ペレットブレンドして加工に供する方法

⑧ （A）の一部と（D）とを混練したものと、（A）の一部と（B）の一部、（C）及び（E）の一部を混練したものと、及び（A）の残り（B）の残り（E）の残り（C）とを混練したものとを3種ペレットブレンドして加工に供する方法

これらのうち、好ましいのは⑤～⑧のペレットブレンドの場合で、特に⑤及び⑧の方法を用いると、耐衝撃性や剛性が改善され、引張り伸びや曲げひずみの異方性が解消されるという本発明の効果が更に顕著になる。

【0023】すなわち、本発明を構成する（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）成分を熔融混練して2以上のペレットグループとしてペレットブレンドにより射出成形するにあたり、該2以上のペレットグループの少なくとも1つは（C）成分を全く含まないペレットグループとしてペレットブレンドして射出成形する方法

が望ましい。この方法によれば、特定の2種類のポリアミド樹脂と極く少量の変性ブロック共重合体を使用することにより、成形品表面外観に優れ、引張強さや弾性率の低下がほとんどなく、耐衝撃性や引張伸びや曲げたわみの異方性を改善できるという本発明の特異な効果を更に引き出すことができる。

【0024】従来、耐衝撃性を改良するために種々の変性熱可塑性エラストマーを比較的大量に添加する方法が提案されていたが、本発明のように特定の共重合体を極く少量用いて、これまでのガラス繊維強化樹脂において背反的問題とされていた成形品の機械的性質と外観を一挙に改良でき、機械的性質を低下させることなく成形品のそりや異方性を最小限にとどめ、しかも外観の優れた成形品を得ることができることは当業者においても容易には到達できないものである。

【0025】本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分を主成分とするものであるが、さらに必要に応じて、一般の高分子加工分野で用いられる各種添加剤を適宜配合することができる。添加剤の例としては、難燃剤、潤滑剤、可塑剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、核剤、安定剤等が挙げられる。ヒンダードフェノール系安定剤としては、例えばトリエチレングリコールビス〔3-(3-メチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)〕プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス-エチル〔3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス〔β-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-メチルフェノール)などが挙げられる。

【0026】また、リン系安定剤としては、例えばビス(2,6-ジ-メチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、トリス(2,4-ジ-メチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイト等が挙げられる。

【0027】銅化合物としては、例えば塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、リン酸銅、銅アンモニウム錯体、ステアリン酸銅、モンタン酸銅、アジピン酸銅、イソフタル酸銅、テレフタル酸銅、安息香酸銅、ピロリン酸銅、酢酸銅、アンモニア銅等が挙げられ、好ましくは、臭化銅、ヨウ化銅、酢酸銅等である。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎり以下の実施例に何ら限定されるものではない。本発明の実施例に用いた原料を以下に示す。

(A) ポリアミド

a1: ポリアミド66; 硫酸溶液粘度2.8

旭化成工業(株)製 商品名 レオナ1402

a2: ポリアミド66; 硫酸溶液粘度1.7

10 旭化成工業(株)製

a3: 製造例1に従って製造したポリアミド

a4: 製造例2に従って製造したポリアミド

【製造例1】アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.20kgとイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩0.50kg及び純水2.5kgを5リットルのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分N₂置換した後、攪拌しながら温度を室温から220℃まで約1時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は18kg/cm²-Gになるが、18kg/cm²-G以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が260℃に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2kgのポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、10リットルのエバポレーターに入れN₂気流下、200℃で20時間固相重合した。得られた重合物はヘキサメチレンアジバミド単位を81.2重量%含み、硫酸溶液粘度は2.8であった。

30 【0029】【製造例2】アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.3kgとε-カプロラクタム0.25kg及び純水2.5kgを5リットルのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分N₂置換した後、攪拌しながら温度を室温から220℃まで約1時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は18kg/cm²-Gになるが、18kg/cm²-G以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が260℃に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2kgのポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、10リットルのエバポレーターに入れN₂気流下、200℃で20時間固相重合した。得られた重合物はヘキサメチレンアジバミド単位を90.2重量%含み、硫酸溶液粘度は2.9であった。

【0030】(B) ポリカブラミド

b1: ナイロン6 硫酸溶液粘度 3.2

宇部興産(株)製 商品名 1022A

50 b2: ナイロン6 硫酸溶液粘度 2.3

宇部興産（株）製 商品名 1013A

b3：ナイロン6 硫酸溶液粘度 4.4

宇部興産（株）製 商品名 1030B

(C) ビニル芳香族化合物ブロックXとオレフィン化合物ブロックYとから成るブロック共重合体に、カルボン酸基、又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体

c1：変性されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体水添物

スチレン成分含有量 40重量%

旭化成（株）製 商品名 M1953

c2：変性されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体水添物

スチレン成分含有量 20重量%

旭化成（株）製 商品名 M1943

(D) ガラス繊維

d1：旭ファイバーグラス（株）社製 商品名 CS03GAFT156

d2：旭ファイバーグラス（株）社製 商品名 CS03MA416

(E) 焼成カオリン

e1：エンゲルハルト社製 商品名 トランスリンク445

e2：エンゲルハルト社製 商品名 トランスリンク555

また、実施例、比較例中の評価は次の方法で行った。

【0031】(1) 硫酸溶液粘度

JIS K6810に従って、1gのポリマーを98%濃度の硫酸100ミリリットルに溶解し、25℃で測定を行う。

(2) 成型品表面外観

東芝機械（株）製IS-150E射出成形機を用いて、スクリー回転数150rpm、樹脂温度290℃、射出圧力670kg/cm²の成形条件で、66mm×90mm、厚さ3mmの平板を成形し、HORIBA製グロスチェッカーIG-320を用いて60度グロスを測定した（表面光沢）。

【0032】(3) 寸法特性

東芝機械（株）製IS-150E射出成形機を用いて、スクリー回転数150rpm、樹脂温度290℃、射出圧力670kg/cm²の成形条件で、130mm×130mm、厚さ3mmの平板を成形し、JIS K6911に従い測定した（成形収縮率、そり量）。

【0033】(4) 機械的物性1

東芝機械（株）製IS-50EP射出成形機を用いて、スクリー回転数200rpm、樹脂温度290℃の成形条件にて、厚さ3mmのASTMタイプ1を成形し、-10℃の条件にてASTM D638、D790、D256に従って引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、Izod衝撃強さ（ノッチ無し：単位はkg-c

m/cm)の測定を行った。

【0034】(5) 機械的物性2

上記(3)と同様の条件にて成形した厚さ3mmの平板を流動方向とその直角方向からASTMタイプ1の試験片を切り出し、ASTM D790に従って流動方向とその直角方向の曲げ強度、曲げひずみ、曲げ弾性率の測定を行った。

(6) 成形流動性

東芝機械（株）製IS-50EP射出成形機を用いて、スクリー回転数200rpm、樹脂温度290℃、及び射出圧力670kg/cm²の成形条件にて、幅6mm、厚さ1.5mmのスパイラルフロー長さ(SFD)を測定し、成形流動性とした。

【0035】

【実施例1】ポリアミド(A)としてa1を57重量部、ポリカブラミド(B)としてb1を3重量部、変性ブロック共重合体(C)としてc1を2重量部、及び焼成カオリン(E)としてe1を27重量部を混合して、東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度280℃、スクリー回転数300rpm）にフィードホッパーより供給し、更にサイドフィード口よりガラス繊維を11重量部を供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド樹脂組成物を得た。得られた組成物を上記の方法にて評価した。その組成を表1に、又その評価結果を表5に示す。

【0036】

【実施例2】ポリアミド(A)としてa1を67重量部を東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度280℃、スクリー回転数300rpm）にフィードホッパーより供給し、更にサイドフィード口よりガラス繊維(D)を33重量部を供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてペレット1を得た。同様にポリアミド(A)としてa1を53重量部、ポリカブラミド(B)としてb1を5重量部、変性ブロック共重合体(C)としてc1を2重量部及び焼成カオリン(E)としてe1を40重量部とを混合して東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度280℃、スクリー回転数300rpm）にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてペレット2を得た。ペレット1を33重量%とペレット2を67重量%とを混合して射出成形に供し、上記の方法にて評価した。成形体中の変性ブロック共重合体(C)の割合は1.34重量%であった。実施例1と同様に評価し、その組成を表1に、又その評価結果を表5に示す。

【0037】

【実施例3】実施例2と同様にしてペレット1を得た。更にポリアミド(A)としてa1を50重量部、ポリカブラミド(B)としてb1を5重量部、変性ブロック共

重合体(C)としてc1を5重量部及び焼成カオリン(E)としてe1を40重量部とを混合して東芝機械(株)製TEM35φ2軸押出機(設定温度280℃、スクリー回転数300rpm)にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてペレット2を得た。また、ポリアミド(A)としてa1を55重量部、ポリカプラミド(B)としてb1を5重量部、及び焼成カオリン(E)としてe1を40重量部とを混合して同様の条件にて熔融混練してペレット3を得た。ペレット1を33重量%とペレット2を17重量%、及びペレット3を50重量%とを混合して射出成形に供し、上記の方法にて評価した。成形体中の変性ブロック共重合体(C)の比率は0.85重量%であった。実施例1と同様に評価し、その組成を表1に、又その評価結果を表5に示す。

【0038】

【比較例1】成分(C)を以下に示す変性エチレン・プロピレン共重合体に変更した以外は実施例1と同様の方法にて組成物を得た。得られた組成物を用いて実施例1と同様の方法にて評価し、その組成を表1に、又その評価結果を表5に示す。

〔変性エチレン・プロピレン共重合体〕エチレン・プロピレン共重合体(三井石油化学(株)製商品名P0680)100重量部に対して、無水マレイン酸2重量部、パーヘキサ25B(日本油脂(株)製 商品名)0.7重量部を添加し、リボンブレンダーで均一に混合した後、シリンダー温度210℃に設定した30mmφに2軸押出機に供給し、無水マレイン酸変性物を得た。加熱真空

乾燥により未反応の無水マレイン酸を除去した後、分析したところ、1.26重量%の無水マレイン酸が付加していた。

【0039】

【実施例4~7】各成分の割合を表2のように変更した以外は実施例1と同様にして組成物を得た。実施例1と同様にして評価し、その結果を表6に示す。

【0040】

【実施例8~11】各成分をそれぞれ、実施例8及び10ではポリアミド(A)をそれぞれa3及びa4に変更し、実施例9では変性ブロック共重合体(C)をc2に変更した以外は実施例1と同様にし、更に実施例11では焼成カオリン(E)をc2に変更した以外は実施例3と同様の方法を採用した。その組成を表3に、又その評価結果を表7に示す。

【0041】

【比較例2~5】各成分を表4のようにそれぞれ、比較例2では(C)を用いずに、比較例3ではポリアミド(A)をa1に、ポリカプラミド(B)をb2に変更し、比較例4ではポリアミド(A)をa2に、更にポリカプラミド(B)をb3に、比較例5では変性ブロック共重合体(C)を5重量%に、又(B)成分を用いず、更に使用するガラス繊維(D)をd2に変更した以外は実施例1と同様にして組成物を得た。その組成を表4に、又その評価結果を表8に示す。

【0042】

【表1】

組 成		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリアミド (A)	a 1	57.0	58.2	58.0	57.0
	a 2				
	a 3				
	a 4				
ポリカプラ ミド (B)	b 1	3.0	3.4	3.3	3.0
	b 2				
	b 3				
変性ブロック 共重合体 (C)	c 1	2.0	1.3	0.9	
	c 2				
ガラス繊維 (D)	d 1	11.0	11.0	11.0	11.0
	d 2				
焼成カオリン (E)	e 1	27.0	27.1	26.8	27.0
	e 2				
無水マレイン 酸変性EPR					2.0
最終形態			2種 ブレンド	3種 ブレンド	

【0043】

【表2】

組 成		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリアミド (A)	a 1	52.0	57.0	48.0	69.0
	a 2				
	a 3				
	a 4				
ポリカブラ ミド (B)	b 1	8.0	3.0	6.5	10.0
	b 2				
	b 3				
変性ブロック 共重合体 (C)	c 1	2.0	2.0	2.5	1.0
	c 2				
ガラス繊維 (D)	d 1	11.0	18.0	8.0	8.0
	d 2				
焼成カオリン (E)	e 1	27.0	20.0	35.0	12.0
	e 2				

【0044】

* * 【表3】

組 成		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリアミド (A)	a 1		57.0		58.0
	a 2				
	a 3	57.0			
	a 4			57.0	
ポリカブラ ミド (B)	b 1	3.0	3.0	3.0	3.3
	b 2				
	b 3				
変性ブロック 共重合体 (C)	c 1	2.0		2.0	0.9
	c 2		2.0		
ガラス繊維 (D)	d 1	11.0	11.0	11.0	11.0
	d 2				
焼成カオリン (E)	e 1	27.0	27.1	27.0	
	e 2				26.8
最終形態					3種 ブレンド

【0045】

* * 【表4】

組 成		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミド (A)	a 1	57.0	57.0		58.0
	a 2			57.0	
	a 3				
	a 4				
ポリカプラ ミド (B)	b 1	5.0			
	b 2		8.0		
	b 3			3.0	
変性ブロック 共重合体 (C)	c 1		2.0	2.0	5.0
	c 2				
ガラス繊維 (D)	d 1	11.0	11.0	11.0	
	d 2				11.0
焼成カオリン (E)	e 1	27.0	27.0	27.0	27.0
	e 2				

【0046】

【表5】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
引張強度(kg/cm ²)	1400	1450	1450	1300
引張伸び(%)	8.5	8.0	8.5	7.5
曲げ強度(kg/cm ²)	2350	2400	2400	2350
曲げ弾性率(kg/cm ²)	75000	77000	77000	78000
Izod衝撃強さ	70	70	70	60
表面光沢	42	41	43	37
成形収縮率(%)				
流動方向	0.67	0.65	0.67	0.62
直角方向	0.90	0.90	0.90	0.98
比	0.74	0.72	0.74	0.63
そり量(%)	0.3	0.5	0.3	0.9
成形流動性(cm)	7.8	7.9	7.9	7.7
曲げ強度(kg/cm ²)				
流動方向	1750	1800	1800	1700
直角方向	1700	1740	1750	1550
比	1.03	1.03	1.03	1.10
曲げひずみ(mm)				
流動方向	7.5	7.4	7.9	6.9
直角方向	6.9	7.0	7.3	5.8
比	1.09	1.06	1.08	1.19
曲げ弾性率(kg/cm ²)				
流動方向	59000	59500	60000	58500
直角方向	56500	57500	58000	52000
比	1.04	1.03	1.03	1.13

【0047】

【表6】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
引張強度(kg/cm ²)	1 4 0 0	1 7 0 0	1 2 9 0	1 1 8 0
引張伸び (%)	9. 0	7. 0	9. 5	1 2
曲げ強度(kg/cm ²)	2 3 0 0	2 6 0 0	1 9 0 0	1 6 0 0
曲げ弾性率(kg/cm ²)	7 5 0 0 0	8 5 0 0 0	6 2 0 0 0	5 2 0 0 0
120°衝撃強さ	7 8	9 0	8 6	6 0
表面光沢	4 4	4 0	6 9	7 5
成形収縮率 (%)				
流動方向	0. 6 8	0. 5 5	0. 8 8	1. 0 4
直角方向	0. 9 1	0. 8 5	1. 0 5	1. 2 0
比	0. 7 5	0. 6 7	0. 8 4	0. 8 7
そり量 (%)	0. 4	0. 5	0. 2	0. 1
成形流動性 (cm)	7. 9	6. 3	8. 7	9. 8
曲げ強度(kg/cm ²)				
流動方向	1 7 6 0	2 0 0 0	1 5 4 0	1 2 4 0
直角方向	1 7 1 0	1 6 8 0	1 4 2 0	1 2 0 0
比	1. 0 3	1. 1 9	1. 0 8	1. 0 3
曲げひずみ(mm)				
流動方向	7. 6	6. 8	8. 6	9. 6
直角方向	7. 0	6. 2	7. 9	9. 1
比	1. 0 9	1. 1 0	1. 0 9	1. 0 5
曲げ弾性率(kg/cm ²)				
流動方向	5 8 5 0 0	6 5 4 0 0	5 2 1 0 0	4 8 6 0 0
直角方向	5 5 5 0 0	6 2 0 0 0	4 9 9 0 0	4 6 5 0 0
	1. 0 5	1. 0 5	1. 0 4	1. 0 5

【0048】

【表7】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
引張強度(kg/cm ²)	1700	1480	1380	1550
引張伸び(%)	8.0	7.5	9.5	8.9
曲げ強度(kg/cm ²)	2600	2200	2200	2360
曲げ弾性率(kg/cm ²)	85000	74000	68000	73000
Izod衝撃強さ	66	69	95	88
表面光沢	90	41	78	44
成形収縮率(%)				
流動方向	0.61	0.64	0.60	0.65
直角方向	0.82	0.90	0.81	0.91
比	0.74	0.71	0.74	0.71
そり量(%)	0.1	0.2	0.1	0.2
成形流動性(cm)	8.2	7.8	8.9	8.0
曲げ強度(kg/cm ²)				
流動方向	2000	1750	1660	1720
直角方向	1920	1700	1600	1680
比	1.04	1.03	1.04	1.03
曲げひずみ(mm)				
流動方向	6.5	7.2	8.2	7.8
直角方向	6.1	6.6	7.6	7.3
比	1.07	1.09	1.08	1.07
曲げ弾性率(kg/cm ²)				
流動方向	67000	59000	54500	61000
直角方向	64200	56000	53000	58500
	1.04	1.05	1.03	1.04

【0049】

【表8】

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
引張強度(kg/cm ²)	1 4 0 0	1 3 5 0	1 3 8 0	1 3 0 0
引張伸び(%)	6. 5	5. 9	5. 2	6. 8
曲げ強度(kg/cm ²)	2 4 0 0	2 1 5 0	2 2 0 0	2 1 0 0
曲げ弾性率(kg/cm ²)	7 7 0 0 0	7 5 5 0 0	7 6 0 0 0	7 2 0 0 0
Izod衝撃強さ	5 8	5 9	4 3	7 8
表面光沢	4 2	4 6	4 8	4 0
成形収縮率(%)				
流動方向	0. 6 5	0. 6 4	0. 7 4	0. 6 7
直角方向	0. 9 5	0. 9 9	1. 0 9	0. 9 5
比	0. 6 8	0. 6 5	0. 6 8	0. 7 0
そり量(%)	1. 3	1. 6	1. 8	1. 0
成形流動性(cm)	7. 6	7. 9	8. 4	7. 7
曲げ強度(kg/cm ²)				
流動方向	1 8 2 0	1 7 7 0	1 7 2 0	1 6 9 0
直角方向	1 5 4 0	1 5 1 0	1 4 5 0	1 5 0 0
比	1. 1 8	1. 1 7	1. 1 2	1. 1 3
曲げひずみ(mm)				
流動方向	7. 6	7. 1	6. 6	6. 9
直角方向	5. 9	5. 3	4. 9	5. 1
比	1. 2 9	1. 3 4	1. 3 5	1. 3 5
曲げ弾性率(kg/cm ²)				
流動方向	6 2 0 0 0	5 9 0 0 0	6 2 0 0 0	5 9 5 0 0
直角方向	5 5 3 0 0	5 2 4 0 0	5 5 7 0 0	5 4 3 0 0
	1. 1 2	1. 1 3	1. 1 1	1. 1 0

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、特定の2種類のポリアミド樹脂と極く少量の変性ブロック共重合体を使用することにより、成形品表面外観に優れ、引張強さや弾性率の低下がほとんどなく、耐衝撃性や引張伸びや曲げたわみの異方性を改善できるという特異的な効果を得ること*

*ができる。従って、例えば、エンジンロッカカバーのみならずホイールキャップ、ドアハンドル、ランプハウジング、ネームプレート等になど厳しい環境下での自動化された取り付け工程においても利用できる自動車用途部品用材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 53:00)

(C 0 8 K 13/04

7:14

3:34)

B 2 9 K 77:00

B 2 9 L 31:30